

## BESCHICHTETER KATALYSATOR-TRÄGERKÖRPER

- 5 Die Erfindung betrifft einen Katalysator-Trägerkörper, der eine Oberfläche aufweist, auf welcher eine Beschichtung vorgesehen ist. Solche Katalysator-Trägerkörper dienen der katalytischen Umsetzung von Reaktionspartnern, beispielsweise bei der Partialoxidation von Propen und Acrolein zu Acrolein bzw. Acrylsäure. Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer
- 10 Beschichtung für einen Katalysator-Trägerkörper, ein Verfahren zur Herstellung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Moleküls, ein Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Polymers, ein Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Hygieneartikels sowie chemischen Produkte oder die Verwendung von (Meth)Acrylsäure in chemischen
- 15 Produkten.

Reaktoren zur Durchführung katalysierter endothermer oder exothermer Reaktionen sind im Stand der Technik in verschiedenen Ausführungsformen bekannt. Bei katalysierten Prozessen im großindustriellen Maßstab werden die Reaktionspartner im Regelfall an rieselfähigen Katalysatorpartikel (Schüttgut) vorbeigeführt, die in einem Reaktionsraum angeordnet sind. Die Reaktionspartner werden mit dem Katalysator in Kontakt gebracht, der eine Umwandlung begünstigt. Aufgrund der Tatsache, dass derartige Reaktionen dennoch häufig nur in einem bestimmten (wenn auch gegebenenfalls niedrigeren) Temperaturbereich mit einer hohen Umsatzrate stattfinden, ist es von besonderer Bedeutung, genau diese Temperaturen

20 über einen möglichst langen Zeitraum aufrecht zu erhalten. Dabei ist es insbesondere von Interesse, bei exotherm ablaufenden chemischen Reaktionen eine ausreichende Wärmeabfuhr zu gewährleisten, um einen unkontrollierten Verlauf der chemischen Reaktionen zu vermeiden. Eine unzureichende Wärmeabfuhr bei exothermen Reaktionen, wie auch eine unzureichende Wärmezufuhr bei endothermen Reaktionen, hat eine heterogene Temperaturverteilung innerhalb des Reaktors zur Folge. Da sehr häufig in katalytischen Prozessen unterschiedliche Reaktionen bei

25

30

BEST AVAILABLE COPY

BESTÄTIGUNGSKOPIE

verschiedenen Temperaturen ablaufen, kann sich eine derartige heterogene Temperaturverteilung in einen Verlust an Selektivität und damit verbundenen Anfall unerwünschter Nebenprodukte niederschlagen. Daher ist eine nach Möglichkeit gleichmäßige Temperaturverteilung, im Idealfall eine isotherme Reaktionsführung, erstrebenswert. Auf diese Weise können die Reaktionen exakt kontrolliert und die Bildung von Nebenprodukten unterdrückt werden. Schon eine Effizienzsteigerung der Reaktionsführung im Bereich von einigen Zehntel Prozent ist im Regelfall bei großindustriellen Prozessen, für welche die Reaktoren eingesetzt werden, mit erheblichen ökonomischen Vorteilen verbunden.

10

Bei den oben beschriebenen Reaktoren werden deshalb bekanntermaßen auch gekühlte Trennwände aus Metallplatten eingesetzt, wobei zur Kühlung in den Trennwänden aus Metall Hohl- oder Zwischenräume in Form von Kanälen zur Aufnahme und zum Durchleiten eines Kühlmediums angeordnet sind. Die Katalysatorpartikel werden zwischen zwei derartigen Trennwänden angeordnet. Bei solchen Reaktoren hat sich herausgestellt, dass die lose im Reaktionsraum liegenden Katalysatorpartikel aufgrund des großen Abstandes zur Kühlfläche bzw. der schlechten Wärmeleitung dorthin nicht ausreichend gekühlt werden können. Insofern stellte sich häufig ein Temperaturgefälle in dem Reaktionsraum ein, welches bereits in bestimmten Teilbereichen zu der ungewünscht heterogenen Temperaturverteilung kam.

20

Aus der DE 101 08 380 geht ein Reaktor zur Durchführung katalysierter chemischer Reaktionen mit einem Wärmetauscher hervor, der voneinander durch Thermobleche getrennte Reaktions- und Wärmetransporträume aufweist. Der Katalysator ist dabei in Form einer dünnen Schicht auf zumindest einem Teil der Fläche der Thermobleche aufgebracht, welche dem Reaktionsraum zugewandt ist. Der dort beschriebene Reaktor weist gegenüber den herkömmlichen, mit einzelnen Katalysatorpartikeln ausgestatteten Reaktoren eine deutlich kleinere Oberfläche zum Wärmeaustausch auf, die bezüglich des vorbeiströmenden Gasstroms mit den Reaktionspartnern eine katalytische Reaktion initiieren kann. Außerdem weist der

30

in dieser Druckschrift beschriebene Reaktor den Nachteil auf, dass der Katalysator auf der Innenseite der Thermobleche aufgebracht ist. Dieses ist insbesondere bei einem Einsatz der Katalysatoren zur Herstellung von Acrylsäure aus Propen nachteilig, da die bei dieser Reaktion zwangsläufig entstehenden Kohlenstoffab-  
5 lagerungen aus dem Inneren der Thermobleche nur schwer zu entfernen sind und diese Ablagerungen nach längeren Betriebszeiten die Strömungskanäle im Inneren des Thermobleches verstopfen können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die aus dem Stand der Technik be-  
10 kannten technischen Probleme zu beseitigen.

Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen Katalysator-Trägerkörper anzugeben, der dauerhaft eine Partialoxidation von Propen und Acrolein zu Acrolein bzw. Acrylsäure mit hoher Ausbeute gewährleistet.

15 Außerdem soll nach einer weiteren Aufgabe ein Verfahren zur Herstellung derartiger Katalysator-Trägerkörper angegeben werden, das besonders einfach und preisgünstig durchführbar ist und zu vorteilhafte Katalysator-Trägerkörpern führt, die einen Katalysator aufweisen, der trotz einer möglichst großen Oberfläche eine  
20 gute Haftung an dem Trägerkörper zeigt.

Ferner liegt eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, einen Reaktor zur Verfügung zu stellen, der sich durch geringe Wartungsarbeiten und eine homogene Temperaturverteilung auszeichnet.

25 Darüber hinaus soll gemäß einer anderen Aufgabe ein intensiver Kontakt der Reaktionsedukte mit dem Katalysator gewährleistet werden, um somit Kapazität und/oder Selektivität zu verbessern.

30 Zudem liegt eine Aufgabe darin, ein wirtschaftliches mit hohem Umsatz und Selektivität arbeitendes Verfahren zur Herstellung von organischen, mindestens eine

Doppelbindung aufweisenden Molekülen bereit zu stellen, aus denen sich wasserabsorbierende Polymere ohne übermäßigen Aufarbeitungsaufwand herstellen lassen, die wiederum in Hygieneartikel eingearbeitet werden können.

- 5 Weiterhin besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, einen Katalysatorträgerkörper und ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, die eine Gasphasenoxidation eines Olefins zu erlauben, die unter Bedingungen stattfindet, die möglichst nahe an dem bei der entsprechenden Gasphasenoxidation auftretenden sogenannten Explosionspunkt abläuft.

10

Neben dem besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein leistungsfähiges Katalysatorsystem zu Verfügung zu stellen, das im Vergleich zu herkömmlichen mit Pulverkatalysator beschickten Röhrenreaktoren geringere mit dem Katalysatorwechsel verbundenen Stillstandzeiten des Reaktors aufweist.

15

Diese Aufgaben werden gelöst durch die jeweils kategoriebildenden Haupt- und Nebenansprüche gelöst. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den jeweils abhängigen Patentansprüchen beschrieben, die in beliebiger Kombination miteinander weitere vorteilhafte Ausgestaltungen zur Folge haben können.

20

Der erfindungsgemäße Katalysator-Trägerkörper weist eine Oberfläche auf, auf der eine mit der Oberfläche verbundene Beschichtung vorgesehen ist, wobei die Beschichtung Risse mit einer Länge aufweist, wobei diese Längen eine Gesamtrisslänge von mindestens  $500 \text{ m/m}^2$  [Meter pro Quadratmeter] zeigen und wobei  
25 die Beschichtung eine Haftzugfestigkeit von mindestens  $500 \text{ N/m}^2$  [Newton pro Quadratmeter] aufweist.

30

Der Katalysator-Trägerkörper ist gemäß einer anderen Ausgestaltung mit einem ersten thermischen Ausdehnungskoeffizienten ausgeführt und die Beschichtung hat einen zweiten thermischen Ausdehnungskoeffizient. Die beiden thermischen Ausdehnungskoeffizienten weisen zumindest bei einer Temperatur aus einem Be-

reich von 20° C bis 650° C eine Abweichung von zumindest 10 % auf. Insbesondere liegt die Abweichung im Bereich von 15% bis 95%, bevorzugt von 15% bis 50%, auch bevorzugt von 15 % bis 35 % und besonders bevorzugt im Bereich von 15 % bis 25 %.

5

Dabei sei darauf hingewiesen, dass grundsätzlich unerheblich ist, welche der beiden Komponenten (Katalysator-Trägerkörper, Beschichtung) den niedrigeren Ausdehnungskoeffizienten aufweist, bevorzugt ist jedoch, dass die Beschichtung den kleineren thermischen Ausdehnungskoeffizienten zeigt.

10

Zunächst sei hierzu angemerkt, dass die Oberfläche des Katalysator-Trägerkörpers nicht vollständig mit der Beschichtung versehen sein muss, es ist jedoch vorteilhaft, dass zumindest ein Teil der den Reaktionsraum begrenzenden bzw. der äußeren (mit der Umgebung in Kontakt stehenden) Oberfläche mit einer solchen Beschichtung versehen ist. Zwar ist grundsätzlich möglich, dass nur Flecken, Streifen oder ähnliche Teilbereiche (beispielsweise mindestens 50%, oder mindestens 70%) beschichtet sind. Bevorzugt ist jedoch die Ausgestaltung mit einer komplett beschichteten, äußeren, Oberfläche.

15

20 Bezüglich der thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird hervorgehoben, dass hiermit insbesondere der Längenausdehnungskoeffizienten gemeint sind. Der Längenausdehnungskoeffizient  $\alpha$  ist der Quotient aus relativer Längenänderung  $\Delta l/l_1$  und der Temperaturänderung  $\Delta T$ ; wobei  $\Delta l$  die Längenänderung hinsichtlich der Anfangslänge des Körpers vor der Temperaturänderung ( $l_1$ ) und der  
25 Endlänge des Körpers nach der Temperaturänderung ( $l_2$ ), und  $\Delta T$  die Temperaturänderung (Differenz aus Temperatur bei Abmessung der Endlänge des Körpers und Anfangslänge des Körpers vor der Temperaturänderung). Formelmäßig stellt sich dieser Zusammenhang wie folgt dar:

30

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_1 \cdot \Delta T}; \quad [\alpha] = \frac{1}{K}$$

Um ggf. vorliegende Werkstoffinhomogenitäten etc. zu berücksichtigen, wird vorliegend davon ausgegangen, dass es sich bei den hier angegebenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten jeweils um einen Mittelwert bezüglich des Katalysator-Trägerkörpers bzw. der Beschichtung handelt. Um dieses in stärkerem Maße zu berücksichtigen ist es aber auch möglich, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient nicht nur auf eine Längenänderung sondern ggf. auf eine Flächenänderung (zweidimensionale Betrachtung der Oberfläche) oder unter Umständen sogar eine Volumenänderung zu beziehen. Gerade hinsichtlich eines aus mehreren Komponenten aufgebauten Katalysator-Trägerkörpers ist auch noch darauf hinzuweisen, dass sich dessen Ausdehnungskoeffizient insbesondere auf die Komponenten bzw. Bauteile bezieht, welche die Oberfläche bilden, auf der die Beschichtung vorgesehen ist.

Es wird angegeben, dass die beiden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zumindest bei einer Temperatur aus einem Bereich von 20° C bis 650° C die vorgegebene Abweichung aufweisen. Vorzugsweise liegt eine solche Abweichung über den gesamten Temperaturbereich vor, zumindest sollte in einem Temperaturbereich von 200 bis 500° C die Abweichung vorliegen. Der Ausdehnungskoeffizient wird dadurch bestimmt, dass bei einer entsprechenden Temperatur auf einem Heiztisch unter einem Mikroskop anhand von an den Ecken und Kanten des Probenkörpers möglichst weit von einander entfernten Punkten der Abstand dieser Punkte zu einander gemessen wird. Um statistische Schwankungen so gering wie möglich zu halten haben sich 10 und mehr Messungen bewährt.

Dabei ist es wünschenswert, dass der Betrag der Abweichung im wesentlichen über den gesamten Temperaturbereich konstant ist (beispielsweise in einem Toleranzbereich von 5 %, insbesondere 2 %), dieses ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

30

Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten haben bei der Erwärmung des Katalysator-Trägerkörpers zur Folge, dass Spannungen in der Beschichtung bzw. in der Grenzschicht zwischen dem Katalysator-Trägerkörper und der Beschichtung entstehen. Vorzugsweise hat dabei der Katalysator-Trägerkörper  
5 den höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten, d. h. er hat bei einer Temperaturerhöhung ein größeres Bestreben, sich auszudehnen. Dieses gegenüber der Beschichtung gesteigerte Bestreben führt dazu, dass Zugspannungen in die Beschichtung eingeleitet werden. Im folgenden ist davon auszugehen, dass die Adhäsionskräfte, also die Haftung der Beschichtung auf der Oberfläche des Katalysator-Trägerkörpers, ausreichend groß sind, um ein Abplatzen der Beschichtung von  
10 dem Katalysator-Trägerkörper unter den Umgebungsbedingungen beim späteren Einsatz dauerhaft zu verhindern. In diesem Fall erfolgt die Einleitung der Zugspannung in innere Bereiche der Beschichtung. Für den Fall, dass die Beschichtung beispielsweise eine geschlossene Oberfläche darstellt, wie sie bereits auch  
15 mit Bezug auf den Stand der Technik beschrieben wurde, so führt nun diese Zugspannung dazu, dass die innerhalb der Beschichtung herrschenden Kohäsionskräfte überwunden werden. Das hat zur Folge, dass Risse, Poren oder ähnliche Strukturen im Inneren bzw. bis an die äußere Grenzschicht der Beschichtung entstehen. Das führt letztlich ggf. dazu, dass sich eine Vielzahl von Rissen durch die Beschichtung hindurch fortpflanzen, wobei so die äußere Kontaktfläche der Beschichtung mit beispielsweise vorbeiströmenden Reaktionsmedien vergrößert  
20 wird. Darüber hinaus sind eine Art „Dehnungsfugen“ gebildet, die wiederum das unterschiedliche thermische Ausdehnungsverhalten kompensieren, indem sie sich aufweiten.

25

Diese Effekte führen dazu, dass solche Katalysator-Trägerkörper besonders effizient hinsichtlich der Umsetzung der Reaktionsmedien sind. Die geschaffenen Risse tragen einerseits zu einer zerklüfteten, vergrößerten Kontaktfläche bei, gewährleisten gleichzeitig aber auch eine lange Lebensdauer des Katalysator-Trägerkörpers unter thermischer Wechselbeanspruchung. Das hat zur Folge, dass  
30

relativ geringe Wartungsarbeiten durchgeführt werden müssen, und die Produktion für einen langen Zeitraum kontinuierlich ablaufen kann.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung des Katalysator-Trägerkörpers wird vorgeschlagen, dass die Beschichtung Risse mit einer Länge aufweist, wobei eine Gesamtrisslänge von mindestens  $500 \text{ m/m}^2$  [Meter pro Quadratmeter] vorliegt. Insbesondere beträgt die Gesamtrisslänge mindestens  $1.000 \text{ m/m}^2$ , vorzugsweise mindestens  $2.000 \text{ m/m}^2$  und bevorzugt mindestens  $4.000 \text{ m/m}^2$ . In einer Ausgestaltung der Erfindung ist eine maximale Gesamtrisslänge von bis zu  $10^6 \text{ m/m}^2$  und vorzugsweise bis zu  $10^5 \text{ m/m}^2$  bevorzugt.

Unter „Risse“ sind insbesondere solche Erscheinungen in der Beschichtung zu subsumieren, die jeweils eine Länge von mindestens  $200 \mu$ , insbesondere mindestens  $500 \mu$  aufweisen. Dabei wird davon ausgegangen, dass es sich dabei um eine Materialaufweitung handelt, die eine bevorzugte Ausdehnungsrichtung hat, also nicht in alle Richtungen die gleiche Ausdehnung aufweist. Üblicherweise weisen derartige Risse eine Breite auf, die ein höchstens  $1/10$  der Risslänge beträgt. Die Tiefe eines Risses, also die Ausdehnung in Richtung der Dicke der Beschichtung, hängt im wesentlichen von der Dicke der Beschichtung selbst ab. Hier ist wohl davon auszugehen, dass von einem Riss gesprochen wird, wenn dessen Tiefe mindestens  $80 \%$  der Schichtdicke ausmacht, insbesondere mindestens  $90 \%$ . Durch Anschleifen der Katalysatorschichten werden tieferliegende Schichten freigelegt und es kann iterativ die Risstiefe nachvollzogen werden.

Üblicherweise liegt bei einer solchen Beschichtung nicht ein durchgehender Riss vor, vielmehr treten Risse auf, die beliebig verteilt und mit jeweils unterschiedlichen Längen versehen sind. Die hier genannte „Gesamtrisslänge“, also die Summe aller (Einzel-)Längen der Risse, bezieht sich dabei auf eine Einheitsfläche von  $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ . Zur Bestimmung der Gesamtrisslänge wird vorgeschlagen, dass die Beschichtung in einer Arbeitsfläche (beliebiger Abmessungen) beispielsweise unter einem Mikroskop betrachtet wird. Abbildungen von solchen Arbeitsflächen



- können beispielsweise unter Einsatz bildverarbeitender Software vermessen und ausgelesen werden. Automatisch oder per Hand lassen sich so die einzelnen Längen der Risse bestimmen und aufaddieren, so dass eine absolute Gesamtrisslänge gebildet ist. Diese absolute Gesamtrisslänge wird nun zur Bestimmung der hier
- 5 genannten, relativen, Gesamtrisslänge hinsichtlich einer Einheitsfläche von 1 m x 1 m in Bezug gesetzt. Dabei ist klar, dass es sich hierbei wiederum um einen statistischen Mittelwert handelt, so dass hinsichtlich einer Beschichtung ggf. mehrere kleine Arbeitsflächen vermessen und ausgelesen werden, um letztendlich eine exaktere (absolute bzw. relative) Gesamtrisslänge zu erhalten. Die hier ange-
- 10 gebene Gesamtrisslänge pro Einheitsfläche ergibt eine Art spezifische Risshäufigkeit. Diese charakterisiert, wie stark die Oberfläche der Beschichtung während des Einsatzes vergrößert wird, bzw. bis zu welchem Grad thermische Spannungen durch die Risse kompensiert werden können. Letzteres ist gerade im Hinblick auf Beschichtungen vorteilhaft, die nicht während des Einsatzes aufgrund der unter-
- 15 schiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten weitere Risse bilden sollen, sondern bei denen die Risse nur bei der Herstellung erzeugt werden sollen - während des normalen Betriebes ist demnach eine Überschreitung der in der Beschichtung herrschenden Kohäsionskräfte nicht mehr gegeben.
- 20 Gemäß einer weiteren Ausgestaltung des Katalysator-Trägerkörpers hat die Beschichtung eine Schichtdicke, die mindestens 0,02 mm [Millimeter] beträgt. Die Schichtdicke liegt bevorzugt in einem Bereich von 0,1 mm bis 3 mm, insbesondere in einem Bereich von 0,5 mm bis 2 mm und darüber hinaus bevorzugt in einem Bereich von 0,7 mm bis 1,2 mm. Die hier genannten Schichtdicken sind gerade
- 25 auch im Hinblick auf die eingesetzten Materialien des Katalysator-Trägerkörpers relativ dick. Sie sind aber beispielsweise erforderlich für die Bereitstellung einer ausreichenden katalytischen Oberfläche im Falle der Partialoxidation von Propen und Acrolein zu Acrylsäure.
- 30 Insoweit ergibt sich jetzt auch eine überraschende Zusammenwirkung der vorstehend angegebenen (relativen) Gesamtrisslänge pro Einheitsquerschnittsfläche mit

diesen besonders großen Schichtdicken. Hier tritt die Funktion der Kompensation unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhaltens in verstärktem Maße hervor. Demnach sollte gerade bei großen Schichtdicken eine große Gesamtrisslänge vorliegen. Klarstellend sei hier noch ergänzt, dass die Schichtdicke wiederum  
5 einen Wert betrifft, der über die gesamte Beschichtung gemittelt ist. Sie bezieht sich dabei auf den Abstand von der Oberfläche des Katalysator-Trägerkörpers bis hin zur gegenüberliegenden Grenzschicht der Beschichtung.

Weiter wird vorgeschlagen, dass die Beschichtung eine Haftzugfestigkeit von  
10 mindestens  $500 \text{ N/m}^2$  [Newton pro Quadratmeter] und vorzugsweise mindestens  $10.000 \text{ N/m}^2$  aufweist. Insbesondere liegt die Haftzugfestigkeit in einem Bereich von  $500 \text{ N/m}^2$  bis  $100.000 \text{ N/m}^2$ , bevorzugt in einem Bereich von  $1.000 \text{ N/m}^2$  bis  $25.000 \text{ N/m}^2$ . Im Allgemeinen wird die Haftzugfestigkeit durch die Stabilität des Katalysators als solchen nach oben hin begrenzt.

15 Die Haftzugfestigkeit dient dabei als Maß für die Adhäsionskräfte, also die Oberflächenhaftung der Beschichtung auf dem Katalysator-Trägerkörper. Diese Haftzugfestigkeit ist vorzugsweise größer als die im Inneren der Beschichtung herrschenden Kohäsionskräfte.

20 Zur Bestimmung der Haftzugfestigkeit ist beispielsweise folgendes Verfahren geeignet: Auf eine auf einem Katalysator-Trägerkörper aufgebraute Beschichtung wird ein Stempel vorgegebener Abmessungen aufgesetzt und mit dieser verbunden. Die Verbindung kann dabei durch mechanisches Verankern, Kleben, oder  
25 in einer ähnlichen Weise erfolgen. Nun wird der Stempel mit einer Abzugsvorrichtung in Verbindung gebracht, die erkennen lässt, welche Zugkraft auf die Beschichtung einwirkt. Die Zugkraft wird nun schrittweise oder kontinuierlich erhöht, bis wesentliche Teile der Beschichtung von der Oberfläche des Katalysator-Trägerkörpers losgerissen werden. Der so ermittelte Wert stellt eine Haftzugfestigkeit im hier vorliegenden Sinne dar.  
30

Die Haftzugfestigkeit kann wie folgt bestimmt werden: Auf der Katalysatorschicht wird ein quaderförmiger Stempel mit einer Grundfläche von A von 1 cm<sup>2</sup> über ein doppelseitiges Klebeelement gleicher Fläche A fixiert. Über eine Federwaage wird die Kraftaufnahme bei Zug senkrecht zur Schicht verfolgt. Aus der maximal angelegten Kraft F unmittelbar vor Ablösung der Katalysatorschicht von der Trägerplatte abzüglich der durch den Stempel ausgeübten Gewichtskraft G ergibt sich die Haftzugfestigkeit mit  $HZF = (F-G)/A$ . Sollte das Klebeelement auf der Katalysatorschicht eine geringere Haftzugfestigkeit aufweisen, als die Schicht auf der Trägerplatte, so kann nur ein unterer Grenzwert angegeben werden. Allgemein ist aber die Haftzugfestigkeit der Katalysatorschicht in einem solchen Fall ausreichend.

Gemäß noch einer Weiterbildung des Katalysator-Trägerkörpers ist die Beschichtung eine katalytisch aktive Beschichtung zur Partialoxidation von Propen zu Acrolein und weiter zu Acrylsäure. Bevorzugt handelt es sich dabei um Metalle oder Salze von Metallen, hierbei insbesondere um Metalloxide. Bevorzugte Metalle sind Übergangsmetalle und Lantanoide. Bevorzugt sind die Metalle der 5. und 6. Nebengruppe, wobei Mo, V, Nb und W besonders bevorzugt und Mo, W und V darüber hinaus bevorzugt sind. In einer anderen Ausführung eines geeigneten Katalysators, beinhaltet dieser neben einem oder mehreren der vorstehenden Metalle zusätzlich Ni. Im Zusammenhang mit geeigneten Katalysatoren und üblichen Reaktoren, Reaktionsbedingungen und Aufreinigungsmethoden bei der Herstellung von Acrolein und Acrylsäure wird auf „Stets Geforscht“, Band 2, Chemieforschung im Degussa-Forschungszentrum Wolfgang 1988, S. 108 - 126, Kapitel „Acrolein und Derivate“ Dietrich Arntz und Ewald Noll verwiesen, wobei auf diesen Inhalt als Teil dieser Offenbarung bezug genommen wird. Die Metalle können gleichfalls als Oxid, in Reinform oder als Mischungen, Legierungen oder intermetallische Phasen vorliegen.

Weiter wird vorgeschlagen, dass die Beschichtung neben dem Katalysator mindestens einen inerten und damit nicht katalytisch wirkenden Bestandteil umfasst.

Dieser liegt bevorzugt in röntgenamorpher Form vor, wobei Oxide des Aluminiums und des Siliziums besonders bevorzugt sind.

5 Ferner ist es erfindungsgemäß bevorzugt, dass bei der Beschichtung die organische Hilfsmittel eingesetzt werden, die vorzugsweise wasserlöslich sind. Diese werden insbesondere vor dem Trocknen in die Beschichtung eingearbeitet. Dieses kann dadurch erfolgen, dass diese Hilfsmittel vor dem Beschichten der Oberfläche mit den anderen Bestandteilen in Kontakt gebracht werden. So kann beispielsweise eine Aufschlammung mit den anderen Bestandteilen der Beschichtung als Beschichtungssuspension mit diesen Hilfsmitteln durch mischen und homogenisieren erfolgen. Als organische Hilfsmittel sind polymer Substanzen bevorzugt. Hierbei haben sich Molekulargewichte ( $M_n$ ) von mehr als 5.000 g/Mol, vorzugsweise mehr als 20.000 g/Mol und besonders bevorzugt mehr als 100.000 g/Mol bewährt. Als Polymere sind wiederum Polyzucker oder deren Derivate bevorzugt. 15 Unter den Polyzuckern sind die verzweigten Polyzucker, insbesondere Cellulose und deren Derivate, bevorzugt. Als Derivate kommen insbesondere die Sauerstoffderivate wie Ether in betracht. Hierunter sind Celluloseether wie Tylose® besonders bevorzugt.

20 Gemäß einer weiteren Ausgestaltung des Katalysator-Trägerkörpers umfasst die Beschichtung wenigstens einen Silizium und Sauerstoff beinhaltenden Bestandteil. Der Silizium und Sauerstoff beinhaltende Bestandteil ist vorzugsweise ein Aerosil.

25 Im Hinblick auf den Katalysator-Trägerkörper wird außerdem vorgeschlagen, dass dieser mit metallischem Material aufgebaut ist. Vorzugsweise weist dieses metallische Material wenigstens eines der folgenden Elemente auf: Aluminium, Eisen, Nickel. Grundsätzlich ist zunächst festzuhalten, dass das metallische Material besonders gute Eigenschaften hinsichtlich der Wärmeleitung aufweist, also ein 30 schneller Wärmeabtransport bzw. eine schnelle Wärmezufuhr hin zum Katalysator bzw. der katalytisch aktiven Beschichtung möglich ist. Außerdem hat das metalli-

sche Material den Vorteil, dass es eine hohe Gestaltungsfreiheit aufweist. Das bedeutet, dass anwendungsspezifische Parameter (z.B. die jeweils vorliegenden Platzverhältnisse) leicht bei der Herstellung des Katalysator-Trägerkörpers berücksichtigt werden können bzw. auch in gewissem Maße eine Anpassung beim

5 Einbauen in einen Reaktor möglich ist. Aufgrund der im Reaktionsraum herrschenden Bedingungen ist es vorteilhaft, dass der Katalysator-Trägerkörper hochtemperaturfest und korrosionsbeständig ist. Hierzu wird vorteilhafterweise vorgeschlagen, dass das metallische Material einen ausreichenden Anteil an Aluminium, Eisen und/oder Nickel aufweist. So sind folgende Stähle besonders bevorzugt: Stahl 1.4571 (V2A) mit einem  $\alpha$  (20 bis 400°C) von  $18,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ; 1.4401 mit einem  $\alpha$  (20 bis 400°C) von  $18,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ; 1.4903 mit einem  $\alpha$  (20 bis 400°C) von  $14 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ; 1.4713 mit einem  $\alpha$  (20 bis 400°C) von  $12 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ; Ni-Legierungen 2.4617 mit einem  $\alpha$  (20 bis 400°C) von  $11,4 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ; 2.4816 (Inconel® 600) mit einem  $\alpha$  (20 bis 400°C) von  $14,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ; sowie Ti-Legierungen 3.7025

10 und 3.7035 mit einem  $\alpha$  (20 bis 400°C) von  $9,3 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ .

Insbesondere in diesem Zusammenhang ist es vorteilhaft, dass der Katalysator-Trägerkörper eine mehrwandige Blechkonstruktion mit mindestens einem für eine Substanz durchströmbaren Kanal umfasst. Eine solche mehrwandige Blechkonstruktion stellt mit anderen Worten nicht nur eine einfache Wärmeaustauschwand

20 dar, vielmehr ist sie geeignet, beispielsweise das Kühlmittel in ihrem Inneren hindurchzuführen. Das bedeutet, dass vorzugsweise die gesamte Oberfläche, welche die Blechkonstruktion nach außen hin zur Umgebung begrenzt, zur Beschichtung und somit auch zur Begünstigung der dort stattfindenden chemischen Reaktionen

25 eingesetzt werden kann.

Unter „mehrwandig“ ist beispielsweise eine Verbindung von zwei parallelen Blechen zu verstehen, die im Inneren einzelne Stege, Hülsen, Leitflächen, Rohre etc. aufweisen, die einerseits die beiden Bleche beabstanden, andererseits aber auch

30 den Innenraum in Strömungskanäle bzw. Strömungsräume unterteilen. Üblicher-

weise sind derartige Blechkonstruktionen mit einem Zulauf und einem Ablauf ausgestattet, so dass ein Kühlmittel bzw. ein Heizmittel hindurchströmen kann. Das Kühlmittel bzw. Heizmittel, welches hier allgemein als Substanz bezeichnet wird, ist in der Regel gasförmig oder flüssig. Es ist aber auch möglich, dass eine  
5 solche Substanz Gas- und Flüssigkeitsanteile aufweist, auch können die gasförmigen und/oder flüssigen Substanzen Feststoffe mit sich führen.

Der Kanal selbst ist bevorzugt frei durchströmbar, d. h., dass keine zusätzlichen Materialien darin integriert sind. Da möglichst über den gesamten Querschnitt der  
10 Blechkonstruktion der gleiche Strömungswiderstand herrschen sollte, um einen gleichmäßigen Abtransport bzw. eine gleichmäßige Zufuhr von Wärme über die Oberfläche der Blechkonstruktion zu ermöglichen, ist das Applizieren von solchen zusätzlichen Materialien bzw. Bauteilen im Inneren des Kanals in der Regel nachteilig.

15 Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des Katalysator-Trägerkörpers umfasst dieser eine Mehrzahl von Platten, die für ein Fluid durchströmbare Öffnung bilden. Mit dem Begriff „Öffnungen“ sind insbesondere Durchlässe gemeint, die in einem Querschnitt durch eine solche Plattenkonstruktion erkennbar sind. Während  
20 vorstehend noch Kanäle durch die Blechkonstruktion gebildet werden, in denen ein Teil-Substanzstrom unabhängig von einem weiteren Teil-Substanzstrom durch die Blechkonstruktion hindurch geführt wird, muss das bei der hier vorgeschlagenen Variante umfassend eine Mehrzahl von Platten mit durchströmbaren Öffnungen nicht zwingend der Fall sein. Vielmehr können eine Vielzahl, vorzugsweise  
25 miteinander kommunizierender (d.h. miteinander im Strömungsaustausch befindlicher), Hohlräume zwischen den Platten vorgesehen sein.

Die Platten bilden dabei im wesentlichen flächige Bleche, die ggf. mit einer Struktur versehen ist. Diese Struktur hat bevorzugt eine Strukturhöhe, die klein gegen-  
30 über der Länge bzw. Breite des Blechs ist, insbesondere kleiner als 10 %. Solche Strukturen der Platten haben eine Vergrößerung der Oberfläche des Katalysator-

Trägerkörpers zur Folge, so dass gleichzeitig mehr Beschichtungsmaterial appliziert werden kann. Als Strukturen haben sich beispielsweise Rippen, Wellen, Noppen od. dgl. bewährt.

- 5 Bevorzugt ist ein solcher Katalysator-Trägerkörper als sogenanntes „Thermoblech“ ausgeführt. Bei einem „Thermoblech“ handelt es sich um Metallplatten, die an vorgegebenen Punkten bzw. an vorgegebenen Linien unter Bildung von Verbindungsbereichen zusammengeschweißt oder in einer anderen Weise fügetechnisch miteinander verbunden sind, wobei zwischen diesen Verbindungsbereichen Strömungskanäle gebildet sind. Dies erfolgt in der Regel dadurch, dass nach dem Ausbilden der fügetechnischen Verbindungen der Raum zwischen den Metallplatten mit einem Druck beaufschlagt wird, welcher eine plastische Verformung der nicht miteinander verbundenen Bereiche der Metallbleche zur Folge hat. Dadurch werden kissenähnliche Auswölbungen geformt, die üblicherweise elliptische Strömungsöffnungsquerschnitte hervorbringen. Solche „Thermobleche“ sind vorzugsweise selbsttragend und ermöglichen die Verwirklichung eines kompakten Wärmetauschers mit großer Heizfläche.
- 10
- 15

- Im Falle eines Einsatzes von „Thermoblechen“ als Katalysator-Trägerkörper ist dabei in einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysator-Trägerkörpers, bei der die Beschichtung Risse mit einer Gesamtrisslänge von mindestens  $500 \text{ m/m}^2$  aufweist, die Beschichtung nicht auf der Innenseite der kissenähnlichen Auswölbungen, sondern auf der Aussenseite dieser Auswölbungen (Variante A) aufgebracht. Dabei wird unter der „Aussenseite“ eines Thermobleches diejenige Seite des Thermobleches verstanden, die in der Figur 1 mit dem Bezugszeichen 2 versehen ist. In der Variante A strömt das Kühlmittel durch die Strömungskanäle, welche im Inneren des „Thermobleches“ durch das Zusammenschweißen der Metallplatten an vorgegebenen Punkten bzw. an vorgegebenen Linien gebildet werden. In einer anderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Katalysator-Trägerkörpers ist im Falle eines Einsatzes von „Thermoblechen“ die Beschichtung auf der Oberfläche der vorstehend genannten Strömungskanäle
- 20
- 25
- 30

aufgebracht, so dass in diesem Fall das Kühlmittel durch die Zwischenräume zweier benachbarter „Thermobleche“ und somit entlang der äußeren Oberfläche der kissenähnlichen Auswölbungen der „Thermobleche“ strömt (Variante B).

- 5 Erfindungsgemäß besonders bevorzugt im Falle eines Einsatzes von „Thermoblechen“ als Katalysator-Trägerkörper ist die Variante A.

Gemäß einer Weiterbildung des Katalysator-Trägerkörpers ist dieser mit keramischem Material aufgebaut. Hierzu wird bevorzugt keramisches Material eingesetzt, welches wenigstens eines der folgenden Elemente umfasst: Codierit, Siliziumcarbid, Aluminiumoxid, Siliziumoxid, Titanoxid. Einen Katalysator-Trägerkörper aus keramischem Material kann beispielsweise dann eine Alternative darstellen, wenn relativ kleine Katalysator-Trägerkörper benötigt werden, oder wenn die Katalysator-Trägerkörper einfach in einem Extrudierverfahren herstellbar sind. Außerdem bieten derartige keramische Katalysator-Trägerkörper die Möglichkeit, die ihnen innewohnende Eigenschaft der Porosität auszunutzen und das Material des Katalysator-Trägerkörpers zur Erhöhung der Haftfestigkeit bezüglich der Beschichtung oder der Effektivität der katalytisch aktiven Beschichtung zu nutzen. Grundsätzlich sind auch angepasste Katalysator-Trägerkörper möglich, die sowohl metallisches als auch keramisches Material umfassen.

Einen weiteren Beitrag zur Lösung der eingangs genannten Aufgaben liefert ein Katalysator-Trägerkörper aufweisend eine Oberfläche, auf der eine mit der Oberfläche verbundene Beschichtung vorgesehen ist, wobei es sich bei dem Katalysator-Trägerkörper um ein Thermoblech handelt und wobei die Beschichtung auf der Aussenseite des Thermobleches angebracht ist. Dabei wird unter der „Aussenseite“ eines Thermobleches wiederum diejenige Seite des Thermobleches verstanden, die in der Figur 1 mit dem Bezugszeichen 2 versehen ist. Als Beschichtung sind dabei diejenigen Beschichtungen bevorzugt, die bereits vorstehend als bevorzugte Beschichtungen genannt worden sind, wobei auch hier eine katalytisch aktive Beschichtung zur Partialoxidation von Propen und Acrolein besonders bevor-



zugt ist. Auch die Schichtdicke der Beschichtung sowie deren Haftzugfestigkeit entsprechen vorzugsweise denjenigen Schichtdicken und Haftzugfestigkeiten, die bereist vorstehend im Zusammenhang mit der Beschichtung des Katalysator-Trägerkörpers genannt worden sind.

5

In einer besonderen Ausführungsform des vorstehend beschriebenen Katalysator-Trägerkörpers, welcher ein auf der Aussenseite mit einer Beschichtung versehenes Thermoblech umfasst, weist die Beschichtung Risse mit einer Länge auf, wobei diese Länge eine Gesamtrisslänge von höchstens  $500 \text{ m/m}^2$  [Meter pro Quadratmeter], besonders bevorzugt höchstens  $250 \text{ m/m}^2$ , noch mehr bevorzugt höchstens  $100 \text{ m/m}^2$ , darüber hinaus bevorzugt höchstens  $10 \text{ m/m}^2$ , weiterhin noch mehr bevorzugt höchstens  $1 \text{ m/m}^2$  auf, wobei eine Beschichtung ohne Risse am meisten bevorzugt ist. Die Bestimmung der Gesamtrisslänge erfolgt dabei vorzugsweise auf die Eingangs beschriebene Art und Weise.

15

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Reaktor zur Herstellung von polymerisierbaren Monomeren mit wenigstens einem für ein Fluid durchströmbaren Reaktionsraum vorgeschlagen, wobei der wenigstens eine Reaktionsraum zumindest einen Katalysator-Trägerkörper umfasst, wie er vorstehend beschrieben wurde. Der Reaktionsraum kann dabei eine Kolonne, ein Behälter oder ein anderer, vorzugsweise abschließbarer Raum sein, der bevorzugt Drücken im Bereich von 1 bis 50 bar, vorzugsweise im Bereich von 2 bis 40 bar und besonders bevorzugt 10 bis 35 bar standhält. Vorzugsweise weisen derartige Reaktionsräume eine Mehrzahl von Katalysator-Trägerkörpern auf, die insbesondere parallel zueinander angeordnet sind und somit zwischen sich Teilvolumen begrenzen, durch welche das Reaktionsgemisch durchgeführt wird. Üblicherweise weist ein Reaktionsraum zur Herstellung von polymerisierbaren Monomeren, wie beispielsweise Acrolein oder Acrylsäure, mindestens zwei Katalysator-Trägerkörper auf, die benachbart zueinander angeordnet sind. Bevorzugt weisen die einzelnen Katalysator-Trägerkörper einen Abstand zueinander auf, der im wesentlichen gleich ist. Damit ist gewährleistet, dass über den gesamten Reaktionsraum eine

gleichmäßige Wärmeabfuhr bzw. -zufuhr erfolgt und demnach auch eine homogene Temperaturverteilung vorliegt.

Gemäß noch einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf einer Oberfläche eines Katalysator-Trägerkörpers vorgeschlagen, welches zumindest folgende Schritte umfasst:

- Herstellen einer Fest-Flüssig-Phase mit einem Katalysator, der geeignet zur Herstellung eines organisch mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Moleküls ist,
  - 10 - Auftragen der Fest-Flüssig-Phase auf einen Katalysator-Trägerkörper,
  - Ausbilden einer Beschichtung, die Risse mit einer Länge aufweist, wobei eine Gesamtrisslänge von mindestens  $500 \text{ m/m}^2$  [Meter pro Quadratmeter] vorliegt.
- 15 Bevorzugt beträgt die Gesamtrisslänge pro Einheitsquerschnittsfläche mindestens  $1.000 \text{ m/m}^2$ , vorzugsweise  $2.000 \text{ m/m}^2$  und insbesondere mindestens  $4.000 \text{ m/m}^2$ .

Gemäß noch einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung auf einem Thermoblech als Katalysator-Trägerkörper vorgeschlagen, welches zumindest folgende Schritte umfasst:

- Herstellen einer Fest-Flüssig-Phase mit einem Katalysator, der geeignet zur Herstellung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Moleküls ist,
- Auftragen der Fest-Flüssig-Phase auf der Aussenseite des Thermobleches,
- 25 - Ausbilden einer Beschichtung auf der Aussenseite des Thermobleches.

In diesem Fall beträgt die Gesamtrisslänge in der Beschichtung pro Einheitsquerschnittsfläche vorzugsweise höchstens  $500 \text{ m/m}^2$ , besonders bevorzugt höchstens  $250 \text{ m/m}^2$ , noch mehr bevorzugt höchstens  $100 \text{ m/m}^2$ , darüber hinaus bevorzugt  
30 höchstens  $10 \text{ m/m}^2$  und am meisten bevorzugt höchstens  $1 \text{ m/m}^2$  oder aber keine Risse.

Als Fest-Flüssig-Phase ist eine Aufschlammung bevorzugt, die mindestens den Katalysator und ggf. noch mindestens eine der vorstehend beschriebenen Beimischungen beinhaltet. Hierbei ist es wiederum bevorzugt, dass einer oder mehrere

5 Katalysator-Precursor aus denen das Katalysatorrohlpulver gewonnen wird oder mindestens ein Katalysatorrohlpulver oder mindestens ein Katalysator-Precursor und mindestens ein Katalysatorrohlpulver als solches oder als Aufschlammung in einer Menge im Bereich von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 30 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt von 40 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf die

10 Fest-Flüssig-Phase, in dieser enthalten ist. Als Flüssige Phase kommen alle dem Fachmann als geeignet bekannten in Betracht. Besonders bevorzugt sind Wasser, Alkohole wie Ethanol, Aceton oder Hexan oder Mischungen aus mindestens zwei davon, wobei Wasser oder Alkohole besonders bevorzugt sind und Wasser darüber hinaus bevorzugt ist.

15

Gemäß dem zweiten Verfahrensschritt erfolgt nun das Auftragen der Fest-Flüssig-Phase auf einen Katalysator-Trägerkörper. Das Auftragen umfasst insbesondere auch das Aufsprühen, das Aufdampfen, das Bestreichen, das Applizieren, das Kleben, das Sintern, oder ähnliche Fertigungsverfahren. Weiterhin kann der Katalysator durch Einsatz wenigstens eines der folgenden Verfahren aufgebracht werden: CVD, PVD, Sputtern, Reaktivsputtern, galvanische Methoden, oder ähnliches. Dabei ist es grundsätzlich auch möglich, dass mehrere der vorstehend genannten Fertigungsverfahren in Kombination miteinander eingesetzt werden. Auch ist möglich, dass die Fertigungsverfahren mehrfach wiederholt bzw. abwechselnd durchgeführt werden. Unter Umständen ist es auch sinnvoll, das Auftragen diskontinuierlich durchzuführen, wobei zwischen den einzelnen Auftragprozessen Ruhezeiten eingehalten werden oder eine thermische Behandlung stattfinden kann.

30 Schließlich wird eine Beschichtung generiert, die Risse mit der oben genannten Risshäufigkeit bzw. der genannten Gesamtrisslänge hat. Für den Fall, dass nach

einmaliger Durchführung des zweiten Verfahrensschrittes die Beschichtung noch nicht die erforderliche Gesamtrisslänge aufweist, so wird vorgeschlagen, den zweiten Schritt solange zu wiederholen, bis die hier angegebene Gesamtrisslänge erreicht wird. Vorzugsweise sind hierzu Kombinationen von thermischen Behandlungen des Katalysator-Trägerkörpers oder mechanische Verformungen des Katalysator-Trägerkörpers mit der Beschichtung hilfreich, wie nachfolgend noch detailliert erläutert wird.

Gemäß einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird der Katalysator-Trägerkörper vor dem Auftragen der Fest-Flüssig-Phase haftverbessernd behandelt. Wie bereits eingangs ausgeführt, ist es vorteilhaft, dass die Oberflächenhaftung zwischen dem Katalysator-Trägerkörper und der Beschichtung relativ hoch bzw. dauerfest ist. Deshalb ist es gleichfalls vorteilhaft, die Oberfläche des Katalysator-Trägerkörpers vor dem Auftragen der Fest-Flüssig-Phase so zu behandeln, dass die Ausbildung von thermisch und dynamisch hochbelastbaren Verbindungen zwischen Katalysator-Trägerkörper und Beschichtung begünstigt wird.

In diesem Zusammenhang wird insbesondere vorgeschlagen, dass als „haftverbessernder“ Schritt (insbesondere in Bezug auf Katalysator-Trägerkörper aus metallischem Material), wenigstens einer der folgenden Schritte durchgeführt wird:

- a) Abrasivstrahlen der Oberfläche,
- b) Spanen der Oberfläche,
- c) Reinigen der Oberfläche,
- d) thermische Behandlung der Oberfläche.

Unter „Abrasivstrahlen“ wird vorliegend ein Strahlspanen zum Abtrennen von Spänen mit Hilfe von Strahlmitteln verstanden, die durch Energieträger im Druck- oder Schleuderverfahren auf die zu behandelnde Oberfläche gestrahlt werden. Dabei wird das verwendete Strahlmittel (abrasiv wirkende Körner beispielsweise) beim Druckstrahlen durch flüssige oder gasförmige Energieträger befördert und

beschleunigt. Diese Verfahren werden insbesondere dazu eingesetzt, die Oberfläche aufzurauen bzw. zu glätten, eine Veränderung der Festigkeit nahe der Oberfläche zu bewirken oder eine Verformung der Oberfläche hervorzurufen. Es ist dabei auch möglich, dass durch das Abrasivstrahlen mehrere Funktionen gleichzeitig erfüllt werden. Besonders bevorzugt sind in diesem Fall Abrasivstrahl-  
5 Verfahren, bei denen die Oberfläche aufgeraut wird. Beispielfhaft sei an dieser Stelle das Sandstrahlen genannt.

Beim „Spanen“ der Oberfläche wird ebenfalls die Kontur der Oberfläche des Katalysator-Trägerkörpers behandelt. Während beim Abrasivstrahlen das abrasive  
10 Medium bzw. das Strahlmittel durch flüssige oder gasförmige Energieträger „ungebunden“ mit der Oberfläche in Kontakt gebracht wird, wird hinsichtlich des Verfahrens „Spanen“ ein Mittel eingesetzt, welches gebundene Schneidkanten hat. Das trifft beispielsweise auf bestimmte Schleifmittel zu, bei denen das  
15 Schleifmittel bzw. das Schleifkorn fest auf einer Bezugsfläche verankert ist (Schleifpapier, Schleifsteine, Fräser). Auch mit einem solchen Verfahren lassen sich einerseits Verunreinigungen auf der Oberfläche des Katalysator-Trägerkörpers entfernen, die eine Anbindung von Beschichtung und Katalysator-Trägerkörper behindern, zusätzlich lässt sich wiederum die Kontur, d. h. die Rau-  
20 higkeit, der Oberfläche in gewünschtem Umfang beeinflussen. Außerdem ist es bevorzugt, dass die Beschichtung durch zwischen Oberfläche und Beschichtung befindlichen haftvermittelnde Strukturen fester mit der Oberfläche verbunden ist. Derartige Strukturen sind stäbchenförmig ausgebildet und weisen vorzugsweise Widerhaken auf, die in die Beschichtung eingreifen und mit der Oberfläche ver-  
25 bunden sind. Derartige Strukturen können aus der Oberfläche gearbeitet sein oder aus einem anderen, jedoch besser als die Beschichtung an der Oberfläche haften- den Material als Zwischenschicht ausgebildet sein. Eine weitere Möglichkeit zur Verbesserung des Anhaftvermögens ist eine galvanische Behandlung der Oberfläche, die in Abhängigkeit der angelegten Ströme zu einer Aufrauung der Oberflä-  
30 che oder den vorstehend genannten stäbchenförmigen Strukturen führt.

Mit „Reinigen“ der Oberfläche sind alle Verfahren gemeint, die beispielsweise Öl, Lösungsmittel, Schmutz, Oxide oder ähnliche an der Oberfläche haftende Verunreinigungen entfernen können. Beispielhaft seien an dieser Stelle die Verfahren Waschen oder Beizen genannt.

5

Darüber hinaus ist es auch möglich, die Oberfläche thermisch zu behandeln. Dadurch können Gefügeveränderungen im Material des Katalysator-Trägerkörpers bewirkt werden, die einen positiven Einfluss auf das Anbinden der Beschichtung haben. Gleichzeitig kann auf diese Weise eine störende Feuchtigkeit ferngehalten  
10 oder ein Kalzinier-Vorgang durchgeführt werden.

Grundsätzlich ist auch eine beliebige Kombination der einzelnen „haftverbessernden“ Verfahren möglich, wobei sich bereits zumindest die folgenden Kombinationen als vorteilhaft herausgestellt haben (die Verfahren sind hier nur mit dem jeweiligen Buchstaben gekennzeichnet): a)+c); a)+c)+d); a)+d); b)+c); b)+c)+d);  
15 c)+d).

Gemäß einer Weiterbildung des Verfahrens wird vorgeschlagen, dass das Auftragen der Fest-Flüssig-Phase wenigstens gemäß einem der folgenden Schritte erfolgt: Aufsprühen, Verstreichen, Gießen, Eintauchen. Vorzugsweise wird zumindest einer der Schritte wenigstens einmal wiederholt. Beim „Aufsprühen“ erfolgt  
20 das Auftragen der Fest-Flüssig-Phase mittels einer Düse, die bevorzugt feindispers eine gleichmäßige Verteilung der Fest-Flüssig-Phase auf der Oberfläche des Katalysator-Trägerkörpers bewirkt. Beim „Verstreichen“ besteht die Möglichkeit, dass die Fest-Flüssig-Phase auf die Oberfläche aufgegeben wird und anschließend mit einem geeigneten Werkzeug verteilt wird, es ist jedoch auch möglich, dass die Fest-Flüssig-Phase auf die Verteileinrichtung direkt aufgetragen  
25 wird und so mit der Oberfläche des Katalysator-Trägerkörpers in Kontakt kommt. Beim „Gießen“ wird die Fest-Flüssig-Phase einfach auf die Oberfläche aufgegossen, wobei ggf. durch eine geeignete Bewegung des Katalysator-Trägerkörpers  
30 anschließend eine gleichmäßige Verteilung der Fest-Flüssig-Phase bewirkt wird.

Schließlich ist auch möglich, dass die Fest-Flüssig-Phase beispielsweise in einem Reservoir bereitgestellt wird, und die Oberfläche des Katalysator-Trägerkörpers dort hineingetaucht wird. Diese Eintauchen erfolgt vorzugsweise bei einem über 50°C heißen Katalysator-Trägerkörper, hierdurch bildet sich eine Kruste gleich-  
5 mäßiger Stärke. Eine weitere Methode zum Aufbringen der Katalysatorbeschichtung bietet der Siebdruck. Hierdurch kann mittels der Struktur des Siebes und der Maschen die Rissbildung in ihrer räumlichen Ausgestaltung vorbestimmt werden.

Grundsätzlich ist es vorteilhaft, dass der Katalysator-Trägerkörper während des  
10 Auftragens eine von einer Raumtemperatur abweichende Temperatur hat, insbesondere in einem Bereich von 40° C bis 800° C, bevorzugt in einem Bereich von 40° C bis 500° C und vorzugsweise in einem Bereich von 40° C bis 250° C. Weiterhin ist vorteilhaft, dass der Katalysator-Trägerkörper während des Auftragens relativ zur Quelle der Fest-Flüssig-Phase bewegt wird, so dass eine gleichmäßige  
15 Verteilung der Fest-Flüssig-Phase auf der Oberfläche stattfindet.

Gemäß einer vorteilhaften Weiterbildung des Verfahrens wird der Katalysator-Trägerkörper nach dem Auftragen der Fest-Flüssig-Phase getrocknet. Dies findet insbesondere bei Temperaturen von 20° C bis 200° C statt, wobei sich dieser Tro-  
20 ckenvorgang bevorzugt über einen Zeitraum von 0,5 Stunden bis 168 Stunden erstreckt. Ganz besonders bevorzugt findet das Trocknen des Katalysator-Trägerkörpers in einer oxidierenden oder einer inerten Atmosphäre, ggf. im Vakuum, statt. Dadurch kann beispielsweise bewirkt werden, dass die Beschichtung jeweils etwas antrocknet, bevor der nächste Auftrags-Schritt beginnt. Dadurch  
25 lassen sich besonders große Schichtdicken realisieren. Diese weisen zudem eine relativ gleichmäßige Schichtdicke über die gesamte Oberfläche auf.

Gemäß einer Weiterbildung des Verfahrens erfolgt die Ausbildung der Beschichtung durch Kalzinieren. Dabei erfolgt das Kalzinieren vorzugsweise bei Tempera-  
30 turen in einem Bereich von 200° C bis 1.000° C, vorzugsweise in einem Bereich von 210 bis 600 °C und besonders bevorzugt in einem Bereich von 350 bis 550

°C, für einen Zeitraum von 0,5 Stunde bis 24 Stunden, vorzugsweise einem Zeitraum von 1 bis 10 Stunden und besonders bevorzugt einem Zeitraum von 1,1. bis 5 Stunden. Der Kalzinier-Vorgang findet ggf. in einer oxidierenden oder einer inerten Atmosphäre statt. Um beispielsweise die gewünschte Gesamtrisslänge zu erreichen, ist es vorteilhaft, die Temperatur während des Kalzinier-Vorgangs zu variieren, insbesondere mit einer relativ hohen Temperaturänderungsgeschwindigkeit. Diesen Abschnitten der Temperaturführung mit hoher Änderungsgeschwindigkeit sind ggf. auch Auslagerungszeiträume, in denen die Temperatur gleichgehalten wird, nachgeschaltet. Bevorzugt erfolgt letztlich eine Abkühlung mit relativ hoher Abkühlgeschwindigkeit, um auch hier die Rissbildung in der Beschichtung zu begünstigen.

Grundsätzlich ist es auch möglich, dass die Auflage- bzw. Kalzinier-Vorgänge mehrfach durchgeführt werden. Dabei kann es ggf. erforderlich sein, dass die aufgetragene Beschichtung bzw. die bereits thermisch behandelte aufgetragene Beschichtung (erneut) ggf. mit wenigstens einem „haftverbessernden“ Schritt behandelt wird, wobei die Beschichtung vorzugsweise anschließend eine Oberfläche mit einer mittleren Oberflächenrauigkeit kleiner 0,2 mm hat.

Gemäß einer Weiterbildung des Verfahrens wird die aufgetragene Beschichtung mit wenigstens einer weiteren Fest-Flüssig-Phase zur Imprägnierung katalytisch aktiver Materialien in Kontakt gebracht.

Weiter wird vorgeschlagen, dass die imprägnierte Beschichtung einer thermischen Behandlung unterzogen wird. Dabei ist es besonders vorteilhaft, dass die imprägnierte Beschichtung bei Temperaturen von 200° C bis 1.000° C für einen Zeitraum von 1 Stunde bis 24 Stunden kalziniert werden.

Gemäß noch einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird vorgeschlagen, dass die aufgetragene Beschichtung reduziert wird. Dies erfolgt bevorzugt in einer



reduzierenden Atmosphäre, wobei für einen Zeitraum von 0,5 Stunde bis 24 Stunden bevorzugt Temperaturen im Bereich von 50° C bis 650° C vorliegen.

Weiter wird ein Verfahren vorgeschlagen, bei dem der Katalysator-Trägerkörper  
5 zumindest teilweise elastisch verformt wird, so dass sich Risse in der Beschichtung bilden. Unter einer „elastischen“ Verformung sind insbesondere solche zu verstehen, die keine bleibende Verformung des Katalysator-Trägerkörpers zur Folge haben. Dies betrifft beispielsweise Biegebeanspruchungen, wobei das Material des Katalysator-Trägerkörpers nicht über die Elastizitätsgrenze hinaus beansprucht wird. Unter Umständen kann es jedoch auch sinnvoll sein, dass eine nach-  
10 trägliche Anpassung des Katalysator-Trägerkörpers mitsamt der Beschichtung erfolgt. Nicht nur in diesem Zusammenhang ist es möglich, den Katalysator-Trägerkörper zumindest teilweise auch „plastisch“ zu verformen, ihm also eine bleibende neue Gestalt zu geben. Die Verformung (elastisch und/oder plastisch)  
15 hat wiederum zur Folge, dass Spannungen, insbesondere Zugspannungen, im Katalysator-Trägerkörper bzw. der Beschichtung entstehen, welche die Rissbildung hinsichtlich der Beschichtung begünstigen.

Als weiterer Aspekt wird ein Verfahren zur Herstellung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisendes organischen Moleküls  
20 vorgeschlagen, bei dem ein mindestens eine Doppelbindung ausweisendes organisches Molekül und Sauerstoff in Gegenwart eines erfindungsgemäßen Katalysator-Trägerkörpers miteinander in Kontakt gebracht werden. Als Doppelbindungen aufweisende Moleküle kommen insbesondere  $\alpha$ -Olefine in betracht. Hierunter ist  
25 Propylen besonders bevorzugt.

Weiter wird auch vorgeschlagen, dass zur Herstellung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Moleküls ein mindestens eine Doppelbindung aufweisendes organisches Molekül und Sauerstoff in mindestens einem Reaktor der oben beschriebenen Art in Kontakt gebracht werden.  
30

Außerdem wird ein Verfahren zur Herstellung eines wasseradsorbierenden Polymers vorgeschlagen, wobei eine Acrylsäure, erhältlich als ein mindestens eine Doppelbindung aufweisendes organisches Molekül aus dem erfindungsgemäßen Verfahren, polymerisiert wird.

5

Hinsichtlich eines Verfahrens zur Herstellung eines wasseradsorbierenden Hygieneartikels wird vorgeschlagen, dass ein wasseradsorbierendes Polymer, vorzugsweise Superabsorber, welches nach dem vorstehenden Verfahren hergestellt wurde, in mindestens einem Hygieneartikelbestandteil eingearbeitet wird. Ein solcher

10 Hygieneartikelbestandteil ist vorzugsweise ein Windel- oder Damenbinden-Core. Superabsorber sind wasserunlösliche, vernetzte Polymere, die in der Lage sind, unter Quellung und Ausbildung von Hydrogelen große Mengen an Wasser, wässrigen Flüssigkeiten, insbesondere Körperflüssigkeiten, vorzugsweise Urin oder Blut, aufzunehmen und unter Druck zurückzuhalten. Superabsorber absorbieren

15 vorzugsweise mindestens das 100-fache ihres Eigengewicht an Wasser. Weitere Einzelheiten zu Superabsorbern sind in „Modern Superabsorbent Polymer Technology“, F. L. Buchholz, A. T. Graham, Wiley-VCH, 1998“ offenbart. Durch diese charakteristischen Eigenschaften sind diese wasserabsorbierenden Polymere hauptsächlich in Sanitärartikeln wie beispielsweise Babywindeln, Inkontinenzprodukten oder Damenbinden eingearbeitet.

20

Zusätzlich werden Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere, Detergentien, Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredlung oder Papierherstellung

25 oder Hygieneartikel vorgeschlagen, die mindestens auf einem organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Molekül, vorzugsweise (Meth)Acrylsäure, basieren bzw. diese enthalten, die nach dem vorgenannten Verfahren erhältlich sind.

30 Schließlich wird noch eine Verwendung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Moleküls, vorzugsweise

(Meth)Acrylsäure, besonders bevorzugt Acrylsäure, vorgeschlagen, erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Moleküls in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln, Detergentien oder Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederverarbeitung oder Papierherstellung.

Die Erfindung wird nachfolgend mit Bezug auf die Figuren näher erläutert. Dabei zeigen die Figuren besonders bevorzugte Ausführungsbeispiele, auf die die Erfindung jedoch nicht begrenzt ist. Es zeigen:

- Fig. 1 ein erstes Ausführungsbeispiel eines Katalysator-Trägerkörpers,
- 15 Fig. 2 eine weitere Ausführungsvariante eines Katalysator-Trägerkörpers,
- Fig. 3 schematisch den Aufbau eines Reaktors umfassend eine Mehrzahl von Katalysator-Trägerkörpern,
- 20 Fig. 4 schematisch eine beschichtete Oberfläche mit Rissen, wie sie bei einem weiteren Ausführungsbeispiel des Katalysator-Trägerkörpers vorliegt,
- Fig. 5 schematisch die beschichtete Oberfläche eines Katalysator-Trägerkörpers gemäß noch einer weiteren Ausführungsvariante und
- 25 Fig. 6 schematisch ein Detail einer weiteren Ausführungsvariante des Katalysator-Trägerkörpers.
- 30 Fig. 1 zeigt schematisch und in einer perspektivischen Darstellung einen Katalysator-Trägerkörper 1, der als mehrwandige Blechkonstruktion 8 ausgeführt ist.

Auf der Oberfläche 2 des Katalysator-Trägerkörpers 1 ist eine Beschichtung 3 aufgetragen, die eine Vielzahl von Rissen 4 aufweist. Die Blechkonstruktion 8 umfasst zwei Bleche, die in vorgegebenen Verbindungsbereichen 18 miteinander verbunden sind. Dadurch werden zwischen den Verbindungsbereichen 18, mindestens einen, vorzugsweise mehrere, im wesentlichen parallel zueinander angeordnete Kanäle 9 gebildet. Während die Oberfläche 2 bzw. die Beschichtung 3 im Kontakt mit den Reaktionsmedien (insbesondere einem mindestens eine Doppelbindung aufweisenden organischen Molekül und Sauerstoff) in Kontakt stehen, dienen die Kanäle 9 zur Führung eines Kühlmittelstroms 15, der ein gewünschtes Temperaturniveau bezüglich der katalytisch motivierten Reaktion einstellt. Bezüglich der dargestellten Ausführungsvariante ist ein regelmäßiger Aufbau der Blechkonstruktion 8 gewählt, wobei die nebeneinander liegenden Kanäle 9, die keine Querverbindung zueinander aufweisen, mit jeweils der gleichen Distanz 24 voneinander beabstandet sind. Dies ist jedoch nicht zwingend erforderlich.

15

Fig. 2 zeigt schematisch und in einer Detailansicht ein weiteres Ausführungsbeispiel eines erfindungsgemäßen Katalysator-Trägerkörpers 1. Der dargestellte Katalysator-Trägerkörper 1 umfasst eine Mehrzahl von Platten 10, die für ein Fluid durchströmbare Öffnungen 11 bilden. Während der Katalysator-Trägerkörper 1 nach Fig. 1 jeweils voneinander getrennte Kanäle 9 umfasst, sind hier eine Vielzahl von miteinander verbundenen Hohlräumen geschaffen, die eine Durchmischung des zwischen den Platten 10 verlaufenden Kühlmittelstroms 15 ermöglichen. Die Platten 10 sind in bestimmten, hier punktförmig ausgeführten, Verbindungsbereichen 18 miteinander verbunden. Dabei werden kissenförmige Hohlräume bzw. Öffnungen 10 gebildet, so dass ein sogenanntes „Thermoblech“ gebildet ist (wie im übrigen in Fig. 1 auch). Der Katalysator-Trägerkörper 1, der hier als Thermoblech 17 ausgeführt ist, ermöglicht ein gleichmäßiges Strömen des Kühlmittelstroms 15 im Inneren des Thermoblechs 17, wie durch die gestrichelten Pfeile angedeutet. Auf der Oberfläche 2 des Katalysator-Trägerkörpers 1 ist die Beschichtung 3 vorgesehen, wobei der Gasstrom 21, der die Reaktionspartner umfasst, möglichst in einer Richtung quer zum Kühlmittelstrom 15 über die Be-

30

schichtung 3 hinweggeführt wird (Prinzip: „Kreuzstrom-„ und/oder „Gegenstromwärmetauscher“). Damit lässt sich ein besonders gleichmäßiges Temperaturniveau über die gesamte Oberfläche 2 erzielen.

- 5 Fig. 3 zeigt schematisch und im Detail einen Reaktor 25 mit einem Reaktionsraum 12, der von einer Wand 16 begrenzt ist. Die Wand 16 fixiert eine Mehrzahl von Thermoblechen 17, die in regelmäßigen Abständen 23 zueinander angeordnet sind. Die Thermobleche 17 bilden wiederum Öffnungen 11, durch die der Kühlmittelstrom 15 (wie gekennzeichnet) strömen kann. Der Gasstrom 21, der ein  
10 mindestens eine Doppelbindung aufweisendes organisches Molekül und den Sauerstoff umfasst, wird nach Möglichkeit quer dazu an der Beschichtung 3 der Thermobleche 17 entlang geführt. Dadurch wird die exotherme Reaktion befördert. In dem dargestellten Ausführungsbeispiel sind die Verbindungsbereiche 18 der Thermobleche 17 so angeordnet, dass die kissenförmigen Öffnungen 11 im  
15 wesentlichen in einer Ebene 22 liegen. Es ist jedoch auch möglich, die Öffnungen 11 bzw. die Verbindungsbereiche 18 so anzuordnen, dass die Öffnungen 11 bezüglich benachbarter Thermobleche 17 versetzt zueinander positioniert sind, beispielsweise um über die gesamte Oberfläche 2 einen gleichbleibenden Abstand 23 zu realisieren. Die Abstände reichen vorzugsweise von 50 µm bis 1,5 cm,  
20 bevorzugt von 500 µm bis 5 mm und besonders bevorzugt von 750 µm bis 2 mm.

- Fig. 4 zeigt schematisch eine Aufnahme von einer in Beispiel 2 hergestellten Beschichtung 3 mit Rissen 4. Die Risse 4 weisen dabei jeweils eine Länge 5 auf. Zur Bestimmung der Gesamtrisslänge werden die einzelnen Längen 5 der Risse 4 in  
25 einer solchen Aufnahme addiert, wobei die sich daraus ergebende absolute Gesamtrisslänge auf die Bezugsfläche von einem Quadratmeter bezogen wird. Bei der in Fig. 4 dargestellten Aufnahme sind relativ lange Risse zu erkennen, die ggf. miteinander zusammenhängen.

- 30 Diese Aufschlämmung wurde auf einen Katalysator-Trägerkörper aufgetragen, der im wesentlichen der Konstruktion aus Fig. 2 entspricht.

Hier wurde eine Fläche betrachtet, die  $32 \text{ mm}^2$  beträgt. In diesem Bildausschnitt wurden die Risse dadurch vermessen, dass sie nachgefahren und aufaddiert wurden. Die Addition der Risslängen in diesem Bildausschnitt ergaben eine absolute  
5 Gesamtrisslänge von  $27.512 \text{ } \mu\text{m}$ . Das entspricht, bezogen auf eine Einheitsfläche von  $1 \text{ m}^2$  eine (relative) Gesamtrisslänge von  $848 \frac{1}{\text{m}}$ .

Fig. 5 zeigt ebenfalls schematisch eine Aufnahme einer weiteren Beschichtung 3 gemäß Beispiel 3 mit Rissen 4. Die dargestellten Risse 4 sind erkennbar kürzer,  
10 dafür sind aber hier eine deutlich höhere Anzahl Risse 4 als in der Fig. 4 zu erkennen.

Die Aufnahme aus Fig. 5 zeigt den Ausschnitt einer Beschichtung 3.

15 Bei der in Fig. 5 gezeigten Aufnahme wurde eine etwas abweichende Vergrößerung gewählt, da die Risse 4 hier eine kleinere Länge 5 haben. Ein Vergleich der beiden Maßstäbe aus den Fig. 4 und 5 lässt sich durch die eingezeichnete Referenzlänge von  $500 \text{ } \mu\text{m}$  durchführen. Die ausgemessene Fläche beträgt in Fig. 5  $9, \text{ mm}^2$ . Als absolute Gesamtrisslänge ergab sich ein Wert von  $24.596 \text{ } \mu\text{m}$ . Das  
20 heißt mit anderen Worten, dass eine (relative) Gesamtrisslänge von  $2.515 \frac{1}{\text{m}}$  vorliegt.

Fig. 6 zeigt schematisch ein Detail einer Ausführungsvariante eines Katalysator-Trägerkörpers 1. Dargestellt ist ein Teil einer Platte 10, auf deren Oberfläche 2 die  
25 Beschichtung 3 vorgesehen ist. Die Beschichtung 3 hat mehrere Risse 4, die eine Breite 19 haben und sich über mindestens 80 % der Schichthöhe 6 erstrecken. Die Beschichtung 3 umfasst zudem verschiedene Bestandteile 7, die u. a. eine katalytische Reaktion eines mindestens eine Doppelbindung aufweisenden organischen

Moleküls mit Sauerstoff begünstigen. Die Platte 10 ist hier mit einer Blechdicke 14 ausgeführt, die im Bereich von 100 µm bis 50 mm liegt.

5 Auf der der Beschichtung 3 abgewandten Seite der Platte 10 ist das Kühlmittel 20 angeordnet, welches ggf. an der innenliegenden Seite der Platte 10 entlang strömt und somit einen gleichmäßigen Abtransport der durch die katalytische Reaktion entstandenen Wärme sicherstellt.

10 Ferner wird die Erfindung anhand von nicht limitierenden Beispielen näher erläutert:

#### BEISPIELE

##### 15 1. Herstellung des Katalysatorrohlpulvers

Es wurden nach DE OS 16 18 744 als Precursor 424 g Ammonium-paramolybdat, 47 g Ammonium-meta-vanadat und 27 g Ammonium-para-wolframat getrennt in destilliertem Wasser gelöst, die erhaltene Lösungen gemischt und die  
20 Mischung mit 236 g Kieselsäuresol versetzt. Die erhaltene Aufschlämmung wurde getrocknet und der feste Kuchen durch Kugelmahlen pulverisiert, um das Katalysatorrohpulver zu erhalten.

##### 2. Vergleichsbeispiel einer Beschichtung (zu Fig. 4)

25

100g Katalysatorrohpulver und 5g Aerosil® 200 (Degussa AG, Deutschland) wurden mit 120g vollentsalztem Wasser unter Rühren vermengt und homogenisiert und anschließend auf eine zu beschichtende Fläche eines Stahlblechs (1.457 nach

DIN EN 10 027; Blechdicke 0,5 mm, Fläche 50 \* 300 mm) gegossen. Die Fläche ist von seitlichen Begrenzungen mit einer von der Oberfläche der Fläche ausgemessenen Höhe von 1 mm umgrenzt, so dass diese Höhe der Begrenzung die maximale Beschichtungsdicke bestimmt. Die Fläche wurde vor dem Beschichten  
5 zunächst entfettet und dann Sandgestrahlt. Über die seitlichen Begrenzungen wurde überstehende Beschichtungsdispersion abgezogen, um eine einheitliche Schichtdicke von 1 mm zu erzielen. Nach Trocknung bei Raumtemperatur wurde kalziniert. Hierzu wurde mit einer Heizrate von 120 K/min bis 550°C aufgeheizt, anschließend wurde mit einer Heizrate von 2 K/min auf 570°C aufgeheizt. Diese  
10 Temperatur wurde 30 Minuten gehalten und anschließend mit einer Abkühlrate von 5 K/min über 10 Minuten und anschließend sich exponentiell verlangsamen- den Abkühlrate auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Haftung betrug weniger als 10 N/m<sup>2</sup>.

15 3. Erfindungsgemäße Beschichtung (zu Fig. 4)

Hierzu wurde dem vorstehenden Beispiel gefolgt, wobei zusätzlich 0,5g Tylose® (Zelluloseether) zur Herstellung der Beschichtungssuspension verwandt wurden. Die Haftung betrug 500 N/m<sup>2</sup>.



## BEZUGSZEICHENLISTE

	1	Katalysator-Trägerkörper
5	2	Oberfläche
	3	Beschichtung
	4	Riss
	5	Länge
	6	Schichtdicke
10	7	Bestandteil
	8	Blechkonstruktion
	9	Kanal
	10	Platte
	11	Öffnung
15	12	Reaktionsraum
	13	Rauhigkeit
	14	Blechdicke
	15	Kühlmittelstrom
	16	Wand
20	17	Thermoblech
	18	Verbindungsbereich
	19	Breite
	20	Kühlmittel
	21	Gasstrom
25	22	Ebene
	23	Abstand
	24	Distanz
	25	Reaktor

## PATENTANSPRÜCHE

1. Katalysator-Trägerkörper (1) aufweisend eine Oberfläche (2), auf der  
5 eine mit der Oberfläche verbundene Beschichtung (3) vorgesehen ist, wobei es sich bei dem Katalysator-Trägerkörper (1) um ein Thermoblech handelt und wobei die Beschichtung auf der Aussenseite des Thermobleches angebracht ist.
- 10 2. Katalysator-Trägerkörper (1) nach Anspruch 1, wobei die Beschichtung (3) Risse (4) mit einer Länge (5) aufweist, wobei diese Längen eine Gesamtrisslänge von höchstens  $500 \text{ m/m}^2$  [Meter pro Quadratmeter] zeigen.
- 15 3. Katalysator-Trägerkörper nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Beschichtung (3) eine Haftzugfestigkeit von mindestens  $500 \text{ N/m}^2$  [Newton pro Quadratmeter] aufweist.
- 20 4. Katalysator-Trägerkörper (1) aufweisend eine Oberfläche (2) auf der eine mit der Oberfläche verbundene Beschichtung (3) vorgesehen ist, wobei die Beschichtung (3) Risse (4) mit einer Länge (5) aufweist, wobei diese Längen eine Gesamtrisslänge von mindestens  $500 \text{ m/m}^2$  [Meter pro Quadratmeter] zeigen und wobei die Beschichtung (3) eine Haftzugfestigkeit von mindestens  $500 \text{ N/m}^2$  [Newton pro Quadratmeter] aufweist.
- 25 5. Katalysator-Trägerkörper (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung (3) eine Schichtdicke (6) hat, die mindestens  $0,02 \text{ mm}$  [Millimeter] beträgt.
- 30 6. Katalysator-Trägerkörper (1) nach Anspruch 4 oder 5, wobei die Beschichtung (3) Risse (4) mit einer Länge (5) aufweist, wobei eine Ge-

samtrisslänge von mindestens 1000 m/m<sup>2</sup> [Meter pro Quadratmeter] vorliegt.

- 5 7. Katalysator-Trägerkörper (1) nach einem der Ansprüche 4 bis 6 , wobei dieser mit einem ersten thermischen Ausdehnungskoeffizienten ausgeführt ist und die Beschichtung (3) einen zweiten thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat, wobei die beiden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zumindest bei einer Temperatur aus einem Bereich von 20 °C bis 650 °C eine Abweichung von zumindest 10 % aufweisen.
- 10 8. Katalysator-Trägerkörper (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung (3) eine katalytisch aktive Beschichtung (3) zur Partialoxidation von Propen und Acrolein ist.
- 15 9. Katalysator-Trägerkörper (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung (3) mindestens einen inerten Bestandteil (7) umfasst.
- 20 10. Katalysator-Trägerkörper (1) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung (3) wenigstens einen Silizium oder Aluminium und Sauerstoff beinhaltende Bestandteil (7) umfasst.
- 25 11. Katalysator-Trägerkörper (1) nach einem der Ansprüche 4 bis 10 , wobei der Katalysator-Trägerkörper (1) mit metallischem Material aufgebaut ist.
- 30 12. Katalysator-Trägerkörper (1) nach einem der Ansprüche 4 bis 11 , wobei der Katalysator-Trägerkörper (1) eine mehrwandige Blechkonstruktion (8) mit mindestens einem für ein Fluid durchströmbaren Kanal (9) umfasst.

13. Katalysator-Trägerkörper (1) nach Anspruch 11 oder 12 , wobei der Katalysator-Trägerkörper (1) eine Mehrzahl von Platten (10) umfasst und diese für ein Fluid durchströmbare Öffnungen (11) bilden.
- 5 14. Katalysator-Trägerkörper (1) nach einem der Ansprüche 4 bis 10, wobei der Katalysator-Trägerkörper (1) mit keramischen Material aufgebaut ist.
- 10 15. Reaktor (25) zur Herstellung von polymerisierbaren Monomeren mit wenigstens einen für ein Fluid durchströmbaren Reaktionsraum (12), wobei der wenigstens eine Reaktionsraum (12) zumindest einen Katalysator-Trägerkörper (1) nach einem der vorstehenden Ansprüche umfasst.
- 15 16. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung (3) auf einer Oberfläche (2) eines Thermobleches als Katalysator-Trägerkörper (1), umfassend zumindest folgende Schritte:
- Herstellen einer Fest-Flüssig-Phase mit einem Katalysator, der geeignet zur Herstellung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Moleküls ist,
  - Auftragen der Fest-Flüssig-Phase auf einer Aussenseite des Thermobleches,
  - Ausbilden einer Beschichtung (3) auf der Aussenseite des Thermobleches.
- 20
- 25 17. Verfahren zur Herstellung einer Beschichtung (3) auf einer Oberfläche (2) eines Katalysator-Trägerkörpers (1), umfassend zumindest folgende Schritte:
- Herstellen einer Fest-Flüssig-Phase mit einem Katalysator, der geeignet zur Herstellung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Moleküls ist,
  - Auftragen der Fest-Flüssig-Phase auf einen Katalysator-Trägerkörper (1),
- 30

- Ausbilden einer Beschichtung (3), die Risse (4) mit einer Länge (5) aufweist, wobei eine Gesamtrisslänge von mindestens 500 m/m<sup>2</sup> [Meter pro Quadratmeter] vorliegt.
- 5 18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, wobei der Katalysator-Trägerkörper (1) vor dem Auftragen der Fest-Flüssig-Phase haftverbessernd behandelt wird.
- 10 19. Verfahren nach Anspruch 18, wobei wenigstens einer der folgenden Schritte durchgeführt wird, insbesondere in Bezug auf Katalysator-Trägerkörper (1) aus metallischem Material:
- a) Abrasivstrahlen der Oberfläche (2);
  - b) Spanen der Oberfläche (2);
  - c) Reinigen der Oberfläche (2);
  - 15 d) Thermische Behandlung der Oberfläche (2).
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, wobei das Auftragen der Fest-Flüssig-Phase wenigstens gemäß einem der folgenden Schritte erfolgt: Aufsprühen, Verstreichen, Gießen, Eintauchen.
- 20 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 20, wobei der Katalysator-Trägerkörper (1) nach dem Auftragen der Fest-Flüssig-Phase getrocknet wird.
- 25 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21, wobei die Ausbildung der Beschichtung (3) durch Kalzinieren erfolgt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 22, wobei die aufgetragene Beschichtung (3) mit wenigstens einer weiteren Fest-Flüssig-Phase zur
- 30 Imprägnierung katalytisch aktiver Materialien in Kontakt gebracht wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei die imprägnierte Beschichtung (3) einer thermischen Behandlung unterzogen wird.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 24, wobei die aufgetragene Beschichtung (3) reduziert wird.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 25, wobei der Katalysator-Trägerkörper (1) zumindest teilweise elastisch verformt wird, so dass sich Risse (4) in der Beschichtung (3) bilden.
27. Verfahren zur Herstellung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Moleküls, wobei ein mindestens eine Doppelbindung aufweisendes organisches Molekül und Sauerstoff in Gegenwart eines Katalysator-Trägerkörpers (1) nach einem der Ansprüche 1 bis 14 miteinander in Kontakt gebracht werden.
28. Verfahren zur Herstellung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisenden Moleküls, wobei ein mindestens eine Doppelbindung aufweisendes organisches Molekül und Sauerstoff in mindestens einem Reaktor (25) nach Anspruch 15 in Kontakt gebracht werden.
29. Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Polymers, wobei eine gereinigte Acrylsäure, erhältlich als ein mindestens eine Doppelbindung aufweisendes organisches Molekül aus einem Verfahren nach einem der Ansprüche 27 oder 28, polymerisiert wird.
30. Verfahren zur Herstellung eines wasserabsorbierenden Hygieneartikels, wobei ein wasserabsorbierendes Polymer, erhältlich nach Anspruch 29, mit mindestens einen Hygieneartikelbestandteil kombiniert wird.

31. Fasern, Formkörper, Filme, Schäume, superabsorbierende Polymere, Detergentien, Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbehandlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung oder Papierherstellung oder Hygieneartikel, mindestens basierend auf oder beinhal-  
5 tend ein organisches mindestens eine Doppelbindung und Sauerstoff aufweisendes Molekül, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 27 oder 28.
32. Verwendung eines organischen mindestens eine Doppelbindung und  
10 Sauerstoff aufweisenden Moleküls, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 27 oder 28 in oder zur Herstellung von Fasern, Formkörpern, Filmen, Schäumen, superabsorbierenden Polymeren oder Hygieneartikeln, Detergentien oder Spezialpolymere für die Bereiche Abwasserbe-  
15 handlung, Dispersionsfarben, Kosmetika, Textilien, Lederveredelung o- der Papierherstellung.

FIG 1

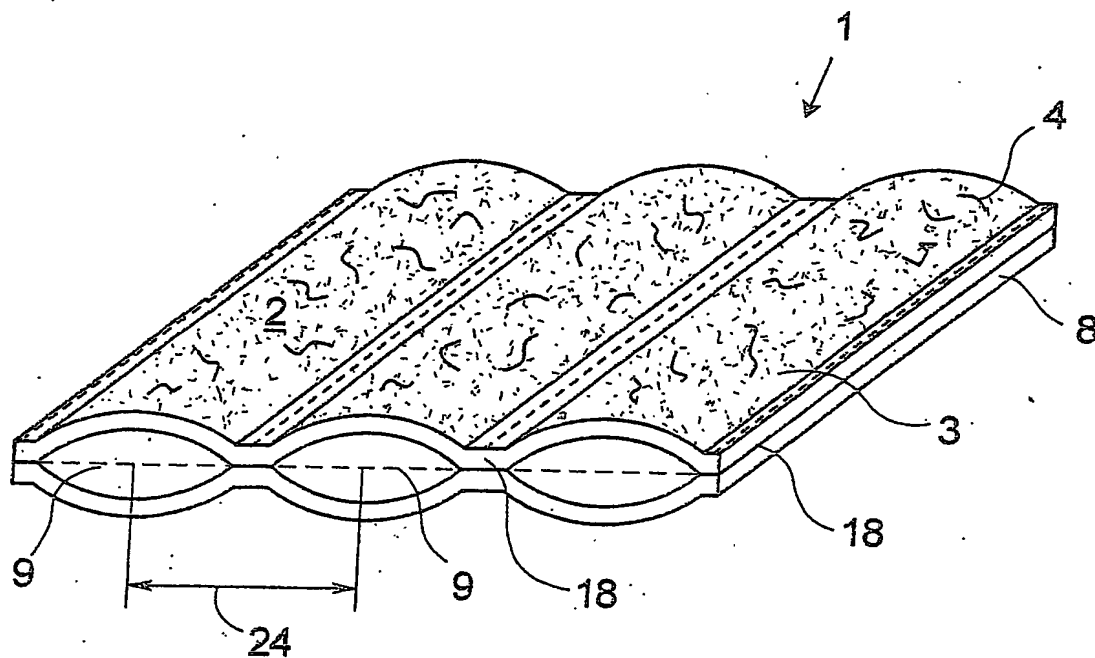


FIG 2

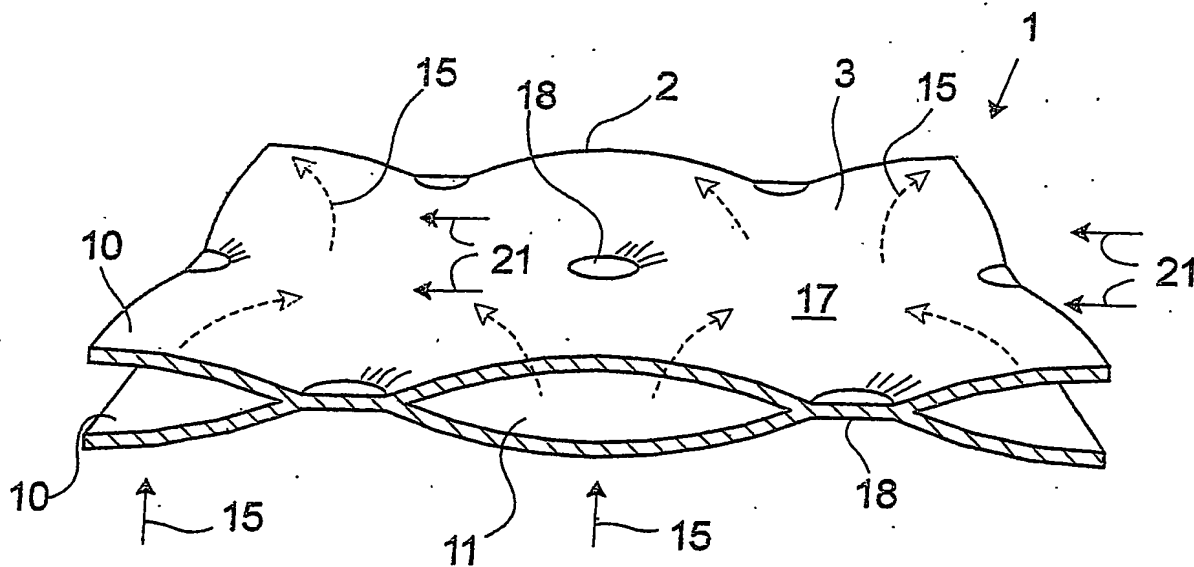




FIG 3

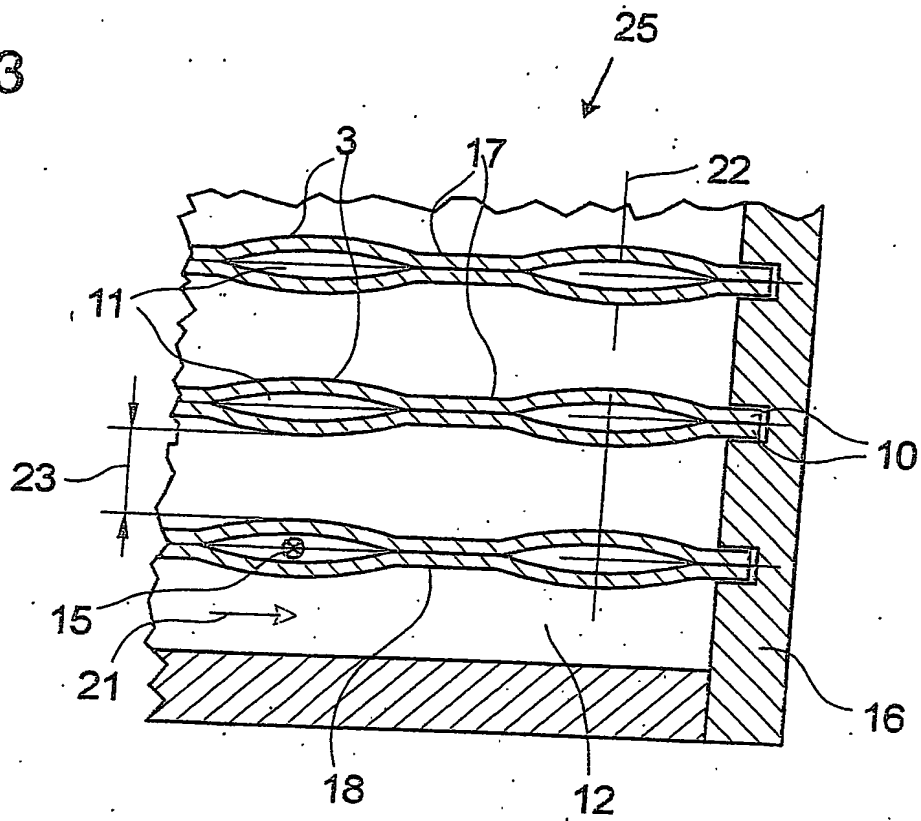


FIG 4

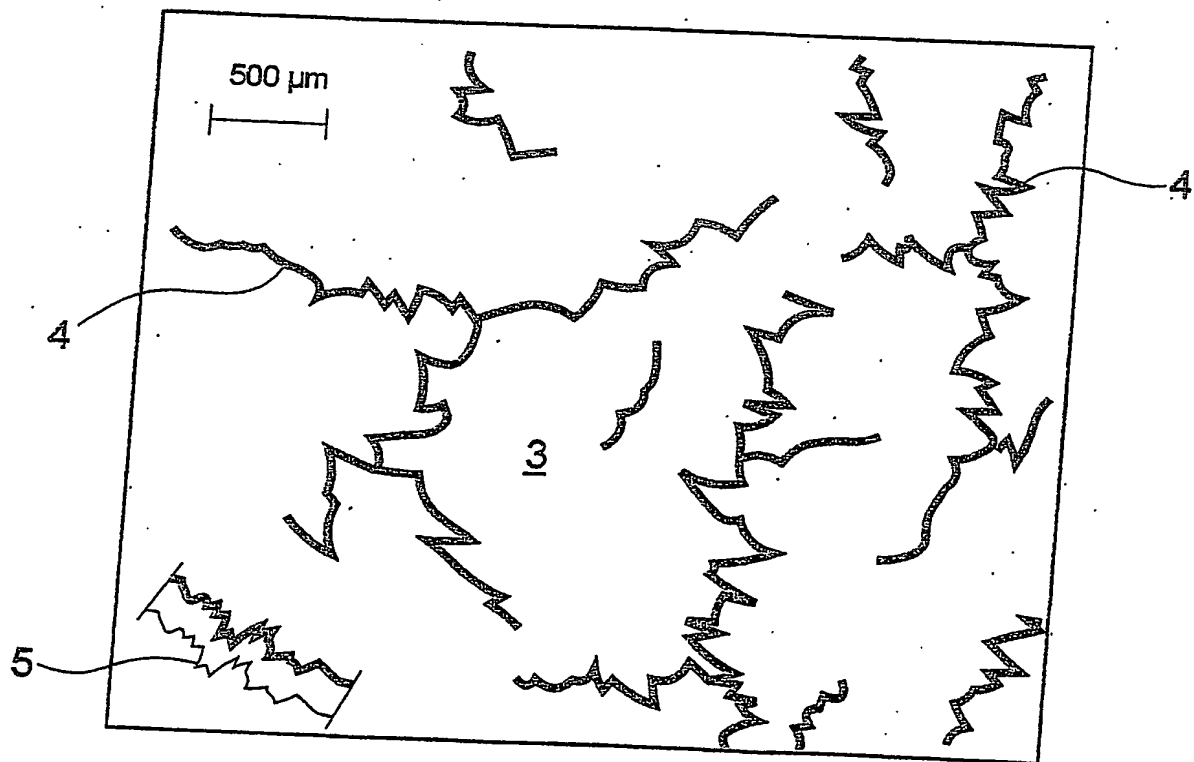


FIG 5

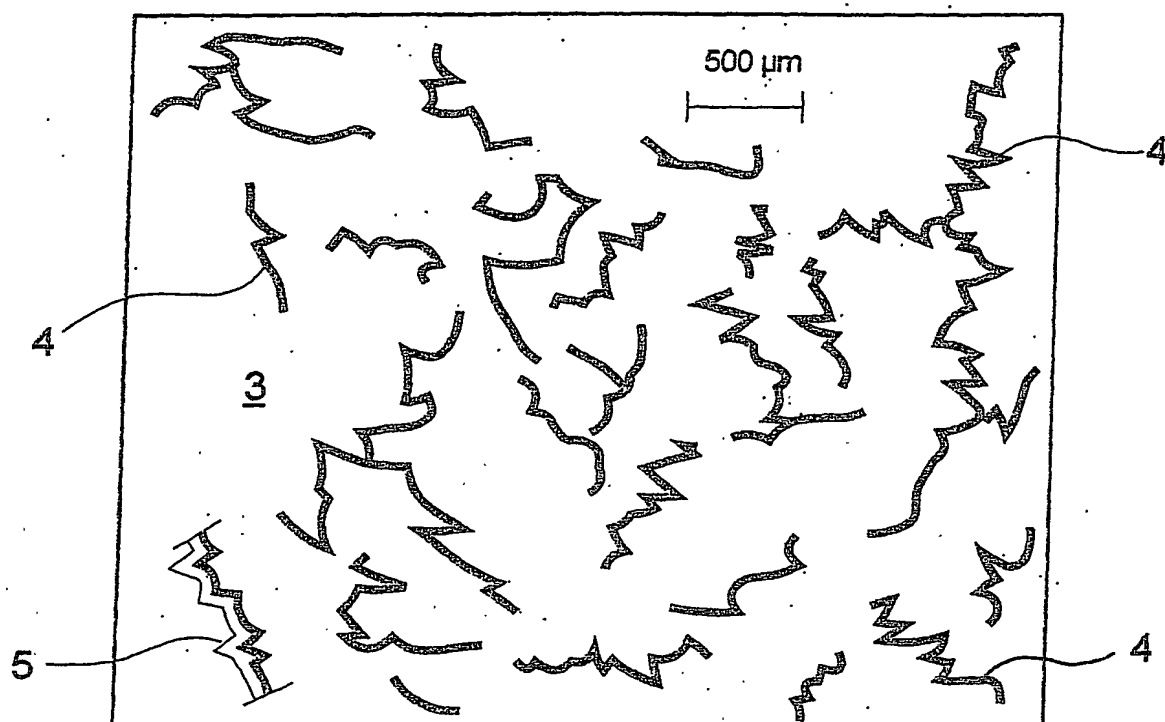
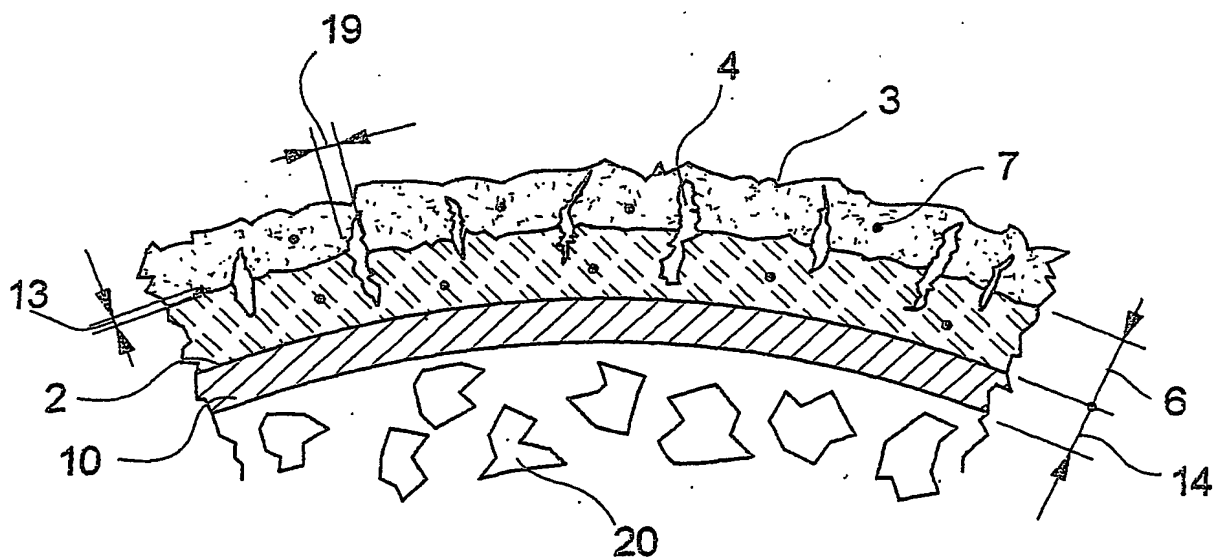


FIG 6



**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 B01J19/32 B01J19/24 C07C57/04 C07C45/35 B01J35/04  
B01J37/02 B01J37/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 08 380 A (DEG INTENSE TECHNOLOGIES & SER) 5 September 2002 (2002-09-05) cited in the application the whole document	1-32
X	DE 199 52 964 A (BASF AG) 10 May 2001 (2001-05-10)  column 5, line 62 - column 6, line 29	1,8,9, 11-13, 15,28-32
X	DE 100 31 347 A (BASF AG) 4 January 2001 (2001-01-04)  column 5, line 28 - line 50  -/--	1,8,9, 11-13, 15-25, 27-32

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 December 2004

Date of mailing of the international search report

16/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 891 575 A (WEIDENBACH GUNTER ET AL) 24 June 1975 (1975-06-24)  the whole document	1-7, 9-13, 16-26
X	EP 0 040 666 A (ROEHM GMBH) 2 December 1981 (1981-12-02) page 14, line 21 - page 15, line 8 page 17, line 22 - page 18, line 24 claims 8,12; figure 1	1,14,15, 27-32
X	DE 29 42 359 A (DAIKIN IND LTD) 26 June 1980 (1980-06-26) the whole document	1,12,14, 15,27-32

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 10108380	A	05-09-2002	DE	10108380 A1	05-09-2002
			EP	1234612 A2	28-08-2002
DE 19952964	A	10-05-2001	DE	19952964 A1	10-05-2001
			DE	50006848 D1	22-07-2004
			WO	0132301 A1	10-05-2001
			EP	1232004 A1	21-08-2002
			JP	2003513056 T	08-04-2003
DE 10031347	A	04-01-2001	DE	10031347 A1	04-01-2001
			JP	2001038195 A	13-02-2001
US 3891575	A	24-06-1975	DE	2304001 A1	01-08-1974
			DE	2304351 A1	01-08-1974
			DE	2351237 A1	24-04-1975
			FR	2215266 A1	23-08-1974
			GB	1445273 A	11-08-1976
			IT	1006160 B	30-09-1976
			NL	7400525 A	30-07-1974
			SE	400713 B	10-04-1978
EP 0040666	A	02-12-1981	DE	3019731 A1	03-12-1981
			DE	3048455 A1	22-07-1982
			CA	1174831 A1	25-09-1984
			DE	3160988 D1	03-11-1983
			EP	0040666 A1	02-12-1981
			ES	8202775 A1	16-05-1982
			JP	57018631 A	30-01-1982
DE 2942359	A	26-06-1980	JP	55056823 A	26-04-1980
			DE	2942359 A1	26-06-1980

## A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J19/32 B01J19/24 C07C57/04 C07C45/35 B01J35/04  
 B01J37/02 B01J37/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 08 380 A (DEG INTENSE TECHNOLOGIES & SER) 5. September 2002 (2002-09-05) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-32
X	DE 199 52 964 A (BASF AG) 10. Mai 2001 (2001-05-10)  Spalte 5, Zeile 62 - Spalte 6, Zeile 29	1,8,9, 11-13, 15,28-32
X	DE 100 31 347 A (BASF AG) 4. Januar 2001 (2001-01-04)  Spalte 5, Zeile 28 - Zeile 50  -/--	1,8,9, 11-13, 15-25, 27-32



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/12/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassis, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 891 575 A (WEIDENBACH GUNTER ET AL) 24. Juni 1975 (1975-06-24)  das ganze Dokument	1-7, 9-13, 16-26
X	EP 0 040 666 A (ROEHM GMBH) 2. Dezember 1981 (1981-12-02) Seite 14, Zeile 21 - Seite 15, Zeile 8 Seite 17, Zeile 22 - Seite 18, Zeile 24 Ansprüche 8,12; Abbildung 1	1,14,15, 27-32
X	DE 29 42 359 A (DAIKIN IND LTD) 26. Juni 1980 (1980-06-26) das ganze Dokument	1,12,14, 15,27-32

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung	
DE 10108380	A	05-09-2002	DE	10108380 A1	05-09-2002			
			EP	1234612 A2	28-08-2002			
DE 19952964	A	10-05-2001	DE	19952964 A1	10-05-2001			
			DE	50006848 D1	22-07-2004			
			WO	0132301 A1	10-05-2001			
			EP	1232004 A1	21-08-2002			
			JP	2003513056 T	08-04-2003			
DE 10031347	A	04-01-2001	DE	10031347 A1	04-01-2001			
			JP	2001038195 A	13-02-2001			
US 3891575	A	24-06-1975	DE	2304001 A1	01-08-1974			
			DE	2304351 A1	01-08-1974			
			DE	2351237 A1	24-04-1975			
			FR	2215266 A1	23-08-1974			
			GB	1445273 A	11-08-1976			
			IT	1006160 B	30-09-1976			
			NL	7400525 A	30-07-1974			
			SE	400713 B	10-04-1978			
EP 0040666	A	02-12-1981	DE	3019731 A1	03-12-1981			
			DE	3048455 A1	22-07-1982			
			CA	1174831 A1	25-09-1984			
			DE	3160988 D1	03-11-1983			
			EP	0040666 A1	02-12-1981			
			ES	8202775 A1	16-05-1982			
			JP	57018631 A	30-01-1982			
DE 2942359	A	26-06-1980	JP	55056823 A	26-04-1980			
			DE	2942359 A1	26-06-1980			



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**